Ueber Versuche zur synthetischen Gewinnung einiger einfacherer Ketosen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD.
LAND.RAT.
BIBL.

Von

Jacob Martin Johlin

aus Toledo (Ohio).

Tag der Promotion: 14. Dezember 1910.

75

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**

Prof. Dr. **Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstraße 39.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533914_0113

Theoretischer Teil.

Die nahe Verwandtschaft der Kohlenhydrate mit den einfachen Aldehyden und Ketonen wurde vor allem durch die Untersuchungen E. Fischers aufgeklärt. Es stellte sich heraus, daß sich die Zuckerarten von den mehrwertigen Alkoholen durch Oxydation ableiten lassen, und daß man sie daher, je nachdem ob hierbei eine primäre oder sekundäre Alkoholgruppe der Oxydation anheimgefallen ist, als Aldehydalkohol oder Aldosen, oder aber als Ketonalkohol oder Ketosen aufzufassen hat.

Während aber die Reihe der Aldosen von ihrem einfachsten Glied, dem Glykolaldehyd $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COH \end{matrix}$ bis zu den Nonosen experimentell aufgebaut worden ist, scheint die synthetische Gewinnung von Ketosen weniger glatt zu verlaufen und schwieriger zu sein. Man kennt daher nur eine ververhältnismäßig geringe Anzahl von Ketosen. Unter ihnen bildet das von Piloty[1] dargestellte Dioxyaceton das einfachste Glied. Versuche, den nächst höheren Zucker, eine Ketotetrose, zu isolieren, sind bis jetzt vergeblich geblieben.

Dagegen ist es in neuerer Zeit Diels und Stephan[2] gelungen, eine einfache Ketose, nämlich das Methyldioxy-

1. Ber. 30, 1656, 3161.
2. Ber. 40, 4336.

aceton $CH_3CHOHCOCH_2OH$ zu synthetisieren. Zu seiner Gewinnung bromierten sie zunächst die Benzoylverbindung des von v. Pechmann[3] entdeckten Dimethylketols und verseiften dann den Bromkörper vorsichtig mit verdünntem Alkali. Hierbei wird nicht bloß die Benzoylgruppe abgespalten, sondern auch noch Brom durch Hydroxyl versetzt und so die erwähnte Ketose gebildet.

$$CH_3CHOHCOCH_3 \longrightarrow$$
$$CH_3C(OCOC_6H_5)COCH_3 \longrightarrow$$
$$CH_3C(OCOC_6H_5)COCH_2Br \longrightarrow$$
$$CH_3CHOHCOCH_2OH$$

Weiterhin versuchten Diels und ter Meer[4] ein Trimethylketol darzustellen,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)COCH_3$$

um dasselbe auf ähnliche Weise in ein Dimethyldioxyaceton

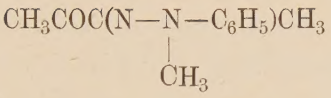
$$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)COCH_2OH$$

überzuführen.

Es gelang ihnen im Methylphenylhydrazon des Diacetyls

---

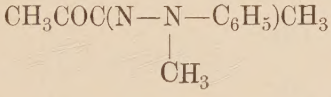
3. Ber. 23, 2421.
4. F. ter Meer, Inaug. Diss. Berlin 1909.



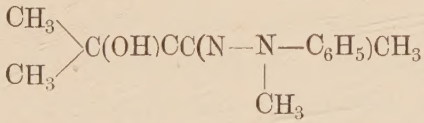
ein geeignetes Material für eine derartige Synthese aufzufinden, denn einmal ist in diesem die eine CO-Gruppe geschützt, was bei allen Reaktionen mit Diacetyl sehr wichtig ist, und dann war begründete Aussicht vorhanden, den Hydrazinrest leicht abspalten zu können.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Diels habe ich es daher unternommen, die begonnenen Versuche nach dieser Richtung fortzusetzen.

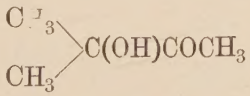
Zu diesem Zwecke wurde das erwähnte von Diels und ter Meer entdeckte Diacetylmethylphenylhydrazon,



nach der Barbier-Grignardschen Reaktion in das entsprechende Ketol umgewandelt,

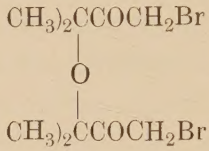


und das letztere durch Behandlung mit Wasser und Bittermandelöl in Trimethylketol



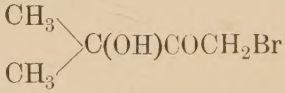
übergeführt.

Diese Reaktionen verlaufen alle sehr glatt, dagegen stößt man bei der Bromierung auf große Schwierigkeiten. Es entsteht ein Gemisch von Bromverbindungen, aus denen sich als Hauptprodukt eine Verbindung von der Formel



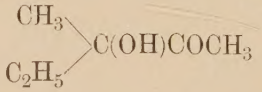
isolieren läßt. Es kann weder verseift noch sonst irgendwie in einfacher Weise zur Reaktion gebracht werden.

Ferner bildet sich bei der Bromierung in bedeutender Menge ein flüssiges Monobromid,

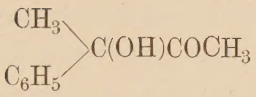


welches indessen in reinem Zustande nicht dargestellt werden kann. Es läßt sich bei niedriger Temperatur glatt verseifen, doch zeigt der entstehende Zucker keine Neigung zur Kristallisation und konnte auch durch kein kristallisiertes Derivat charakterisiert werden.

Die zur Synthese des Trimethylketols führende Reaktion besitzt eine allgemeine Gültigkeit und wurde zur Darstellung des Dimethyläthylketols

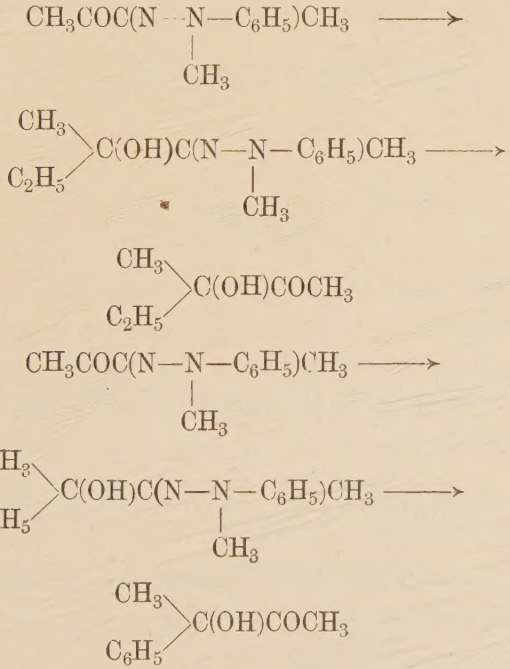


sowie des Dimethylphenylketols



verwertet.

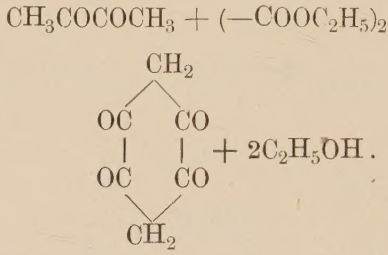
Zu ihrer Gewinnung wurde das erwähnte Methylphenylhydrazon des Diacetyls in einem Falle mit Magnesium-Jodäthyl, im zweiten Falle mit Magnesium-Brombenzol umgesetzt und in den entsprechenden Hydrazonen der Hydrazinrest mit Benzaldehyd abgespalten.



Die Bromierung dieser Ketole führt gleichfalls zu keinem günstigen Ergebnis, und so wurde eine andere Reaktion des Trimethylketols etwas näher studiert.

Nach den erfolgreichen Versuchen von Diels[5] und von Diels und Stern[6], Diacetyl und das oben erwähnte Dimethylketol mit Oxalester zu kondensieren, erschien es nicht uninteressant, das Verhalten des Trimethylketols bei der gleichen Reaktion zu studieren.

Der Verlauf derartiger Kondensationen ist sehr mannigfaltig. So erhielt Diels[7] bei der Kondensation des Diacetyls mit Oxalester nicht eine zyklische Verbindung, die sich, wie man erwarten sollte, unter Austritt von 2 Mol Alkohol bilden sollte:



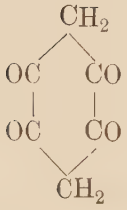
sondern es entsteht ein Diäthylester der Oktantetron(2-4-5-7)-disäure (1-8)

$$C_2H_5OOCCOCH_2COCOCH_2COCOOC_2H_5$$

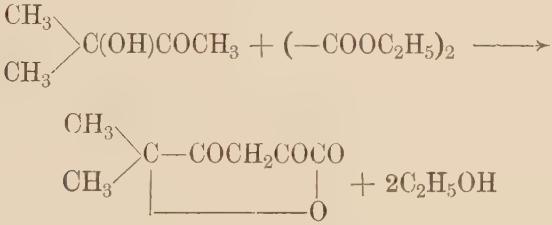
Dagegen findet bei der Kondensation des Dimethylketols mit demselben Reagens Ringschluß statt und es bildet sich ein Cyklohexamethylenderivat

---

5. Ber. 36, 954.
6. Ber. 40, 1622.
7. loc. cit.

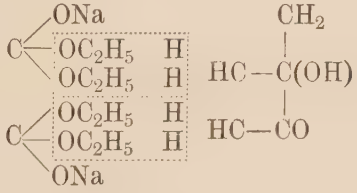


Beim Trimethylketol liegen die Verhältnisse wieder anders. Wird nämlich die Kondensation mit nur 1 Molekül Natriumäthylat ausgeführt, so erhält man unter Austritt von 2 Molekülen Alkohol ein Lakton,



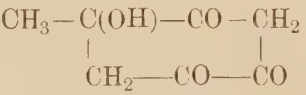
Bei Verwendung von 2 Mol. Natrium auf 1 Mol. Ketol entsteht dagegen bei längerem Stehen eine Verbindung, die mit der ersten isomer ist und sich in verschiedenen Beziehungen von der ersten scharf unterscheidet.

Daß 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Ketol anders einwirken als nur eines, läßt sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß sich zunächst das Natriumäthylat mit dem Oxalester auf folgende Weise verbindet,



und daß dann dieses hypothetische Zwischenprodukt mit zwei Methylgruppen reagiert.

Träfe diese Erklärung zu, so würde der entstehenden Verbindung die Struktur



zukommen.

Beide Produkte lassen sich mit Diazomethan leicht und glatt methylieren und die entsprechenden Methyläther sind gleichfalls wieder vollkommen von einander verschieden.

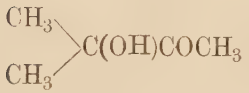
Beide Produkte lassen sich ferner mit Toluylendiamin zu charakteristischen Derivaten verbinden, die sich von einander unterscheiden.

Doch läßt sich aus ihrer Entstehung und Zusammensetzung kein irgendwie bindender Schluß auf die Struktur der beiden Muttersubstanzen ziehen, und man wird am besten tun, diesen die oben antizipierten Formeln zugrunde zu legen.

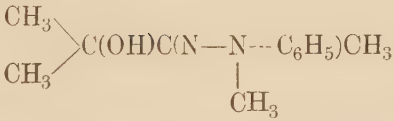
Die Verwendbarkeit des Methylphenylhydrazons des Diacetyls für die vorliegenden und anderen Synthesen scheint daher der Bearbeitung der interessanten Diacetylderivate neue Prospektionen zu eröffnen.

Experimenteller Teil.

Trimethylketol.



25 g Carbinol



werden mit 250 ccm Wasser und 12,7 g frisch destilliertem Benzaldehyd drei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Hierbei scheidet sich das Phenylhydrazon des Benzaldehyds als schweres Oel aus, während sich die Flüssigkeit trübt und grünlich färbt. Nach dem Erkalten wird von dem erstarrten Hydrazon abfiltriert, dieses nochmals mit wenig Wasser ausgekocht und abfiltriert. Die vereinigten Filtrate werden so lange einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis alles Ketol übergetrieben ist. Das Destillat wird hierauf mit Kaliumkarbonat gesättigt, wobei sich die Hauptmenge des Ketols als Oel ausscheidet. Dieses wird mit Aether ausgeschüttelt und die Lauge nochmals gut ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Aether abdestilliert und das zurückbleibende Oel bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die

Fraktion 135—150° wird besonders aufgefangen und nochmals destilliert. Das Ketol geht bei 142° (750 mm) als farblose, lichtbrechende Flüssigkeit über.

0,1738 g Subst.: 0,3758 g CO_2; 0,1534 g H_2O.

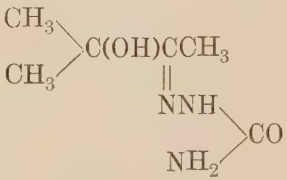
Für $C_5H_{10}O_2$:

Ber.: C 58,78; H 9,87.

Gef.: C 58,97; H 9,87.

Das spezifische Gewicht der Substanz bei 13° ist 0,9595. Die Ausbeute beträgt ca. 70% der Theorie. Doch hängt sie sowohl wie die Reinheit des Produkts davon ab, daß man bei der Darstellung des angewandten Carbinols bezw. Hydrazons sehr reines Diacetyl verwendet. Das Ketol besitzt einen süßen, ketonartigen, nicht unangenehmen Geruch.

Semicarbazon des Trimethylketols.



1 g Ketol wird in 10 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 1,4 g Semicarbazidchlorhydrat in 5 ccm Wasser, sowie 1,4 g Kaliumacetat hinzugefügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Semicarbazon kristallinisch aus. Es wird auf Ton abgepreßt und aus wenig siedendem Wasser umkristallisiert. So dargestellt bildet es derbe kompakte Kristalle, die bei 165° schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0,2168 g Subst.: 0,3592 g CO_2; 0,1635 g H_2O.
II. 0,1533 g Subst.: 35,0 ccm N (18°, 754 mm).

Für $C_6H_{13}N_3O_2$:

Ber.: C 45,25; H 8,28; N 26,39.
Gef.: C 45,19; H 8,41; N 26,23.

Die Verbindung ist in Aether unlöslich, in Benzol, Essigäther und Alkohol nur schwer, in siedendem Wasser dagegen leicht löslich.

Bromierung des Trimethylketols.

17,5 g Ketol werden in der gleichen Menge trockenem Chloroform gelöst und 27,4 g Brom in derselben Menge Chloroform tropfenweise in dem Maße, wie sich das Gemisch entfärbt, hinzugefügt. Zur Einleitung der Reaktion wird die Lösung des Ketols schwach erwärmt, aber dann sofort wieder gekühlt. Alsbald nach beendeter Reaktion wird das Chloroform im Vakuum über Paraffin verdunstet und das zurückbleibende Oel bei 12 mm Druck destilliert. Hierbei lassen sich drei Fraktionen isolieren, und zwar bei 45—90°, 90—130° und 130—150°. Die beiden ersten Fraktionen werden nochmals destilliert. Hierbei siedet die erste Portion, deren Menge sehr gering ist, bei 43—45° (12 mm), die zweite bei 97—100° (12 m). Die dritte bei 150° siedende Fraktion endlich erstarrt beim Stehen in Eis. Sie wird auf Ton gebracht und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Die Quantität der ersten Fraktion ist zu gering, um sie zu identifizieren, und da die zweite Bromwasserstoff gelöst enthält, der sich nicht entfernen läßt, so konnte sie ebenfalls nicht in anlysenreinem Zustande gewonnen werden.

Der bei 150° (12 mm) übergegangene Anteil enthält nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol noch immer Bromwasserstoff. Um ihn von demselben zu befreien, wird er mit verdünntem Alkali erwärmt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mehrere Male mit siedendem Wasser behandelt und nach dem Erkalten wiederum aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Substanz kristallisiert dann in kompakten Kristallen, die bei 67° schmelzen. Zur Analyse wurde sie im Vakuumexsikkator getrocknet.

I. 0,1913 g Subst.: 0,2441 g CO_2; 0,0808 g H_2O.

II. 0,1922 g Subst.: 0,2091 g AgBr.

Für $C_{10}H_{16}Br_2O_3$:

Ber.: C 34,88; H 4,76; Br 46,46.

Gef.: C 34,80; H 4,72; Br 46,30.

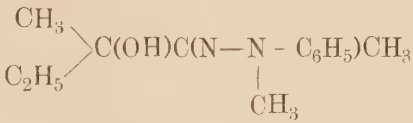
Die Verbindung hat einen stechenden Geruch. Sie ist in Aether, Benzol, Essigäther leicht, in Alkohol weniger, in Petroläther und Methylalkohol in der Wärme leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Sie zeigt eine auffallende Beständigkeit gegen Alkali, sogar in der Wärme. Auch sonst besitzt sie einen sehr indifferenten Charakter. Sie reagiert nicht mit Phenylhydrazin, Phenylisocyanat, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Anilin.

Verseifung des bei 97—100° (12 mm) siedenden flüssigen Bromids.

3 g Bromid werden in einer Kältemischung auf —5° abgekühlt und unter Schütteln und Kühlung tropfenweise Normalnatronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion der

Lösung hinzugefügt. Bis auf eine geringfügige Verunreinigung, die sich durch Ausschütteln mit Aether entfernen läßt, entsteht hierbei eine klare Lösung. Sie wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert und im Vakuum bei 30—35° zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgelaugt und die alkalische Lösung im Vakuumexsikkator zum Sirup eingedampft. Der letztere zeigte auch bei längerem Stehen keine Neigung zur Kristallisation und lieferte mit Phenyl- und Methylphenylhydrazin nur verharzte Produkte.

Methylphenylhydrazon des Dimethyläthylketols.



Die zu diesem Versuch nötige Magnesium-Jodäthyllösung wird aus 14,4 g Magnesium und 93,6 g Jodäthyl in 250 ccm absolutem Aether dargestellt. Zu dieser Lösung werden am Rückflußkühler 28,5 g Diacetyl-methylphenylhydrazon in 75 ccm absolutem Aether bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln hinzugetropft. Die ätherische Lösung gerät ins Sieden und färbt sich schmutzig grüngelb. Sie wird zwei Stunden lang sich selbst überlassen und dann unter fortwährendem Rühren allmählich auf zerkleinertes Eis getropft, wobei jegliche Erwärmung zu vermeiden ist. Die Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit viel Aether dreimal gut ausgeschüttelt. Die

vereinigten ätherischen Lösungen werden mit wenig verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das bei dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Carbinol wird unter vermindertem Druck destilliert, wobei es bei 12 mm und 158—159° (FiD.) als ölige, gelbe, lichtbrechende Flüssigkeit übergeht. Die Ausbeute beträgt 65% der Theorie.

I. 0,3280 g Subst.: 0,8532 g CO_2; 0,2642 g H_2O.

II. 0,2390 g Subst.: 26,4 ccm N (18°, 761 mm).

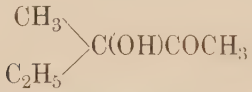
Für $C_{13}H_{20}N_2O$:

Ber.: C 70,94; H 9,16; N 12,72.

Gef.: C 70,86; H 9,02; N 12,80.

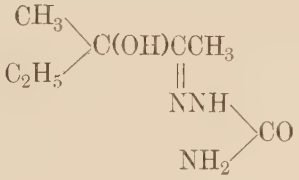
Das spezifische Gewicht des Carbinols ist 1,0146 (13°).

Dimethyläthylketol.



30 g des eben beschriebenen Hydrazons werden mit 200 ccm Wasser und 14,5 g reinem Benzaldehyd versetzt und das Gemisch drei Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wird abgekühlt, abfiltriert, der feste Rückstand nochmals mit wenig Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird hierauf mit Kaliumkarbonat gesättigt, das sich ausscheidende Oel mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung nochmals ausgeäthert, und die vereinigten Aetherextrakte über Natriumsulfat getrocknet. Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel wird destilliert,

die bei 145—160° übergehende Fraktion besonders aufgefangen und nochmals destilliert. Da indessen das Ketol von einer geringen Menge Benzaldehyd durch Destillation nicht zu befreien ist, so muß es über das Semicarbazon:



gereinigt werden.

Hierzu werden 17,5 g Ketol in 100 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 22,8 g Semicarbazidchlorhydrat in 50 ccm Wasser, sowie 22,8 g Kaliumacetat hinzugefügt. Nach kurzem Stehen in Eis fällt das Semicarbazon kristallinisch aus. Um es von dem gleichfalls entstandenen, in Wasser unlöslichen Semicarbazon des Benzaldehyds zu trennen, wird das Gemisch erhitzt und heiß filtriert. Das nunmehr beim Abkühlen aus dem Filtrat auskristallisierende Semicarbazon des Ketols ist rein. Es wird auf Ton abgepreßt, aus wenig Wasser umkristallisiert und zur Analyse bei 100° getrocknet.

I. 0,2024 g Subst.: 0,3610 g CO_2; 0,1580 g H_2O.

II. 0,1513 g Subst.: 31,4 ccm N (17°, 764 mm).

Für $C_7H_{11}N_3O_2$:

Ber.: C 48,52; H 8,73; N 24, 26.

Gef.: C 48,64; H 8,73; N 24,28.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 150°. Sie ist in Aether und Petroläther unlöslich, in Alkohol und Chloroform in der Kälte schwer, in der Wärme etwas leichter, in Methylalkohol und siedendem Wasser leicht löslich.

Um das reine Ketol aus dem Semicarbazon in Freiheit zu setzen, werden 7 g des letzteren mit 11,5 g Phtalsäureanhydrid gemischt und mit Wasserdampf destilliert. Das hierbei glatt übergehende Ketol wird, wie früher beschrieben, aus der wässrigen Lösung gewonnen. Es siedet sehr konstant bei 154° (750 mm).

0,2288 g Subst.: 0,5188 g CO_2; 0,2136 g H_2O.

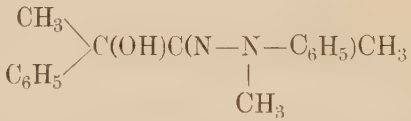
Für $C_6H_{12}O_2$:

Ber.: C 62,02; H 10,42.

Gef.: C 61,84; H 10,44.

Die Verbindung besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,9496 (13°). Sie stellt eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von süßlichem Geruch vor.

Methylphenylhydrazon des Dimethylphenylketols.



Zu der aus 15 g Magnesium und 99 g Brombenzol in 300 ccm absolutem Aether dargestellten Magnesiumbrombenzollösung werden am Rückflußkühler 30 g Diacetylmethylphenylhydrazon in 75 ccm absolutem Aether bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln hinzugetropft. Die ätherische Lösung gerät in gelindes Sieden, doch verläuft die Reaktion lange nicht so stürmisch wie bei der Anwendung von Magnesiumjodmethyl bezw. -jodäthyl. Nach beendigter Reaktion wird die Lösung noch eine Stunde lang bei Zimmer-

temperatur stehen gelassen und dann unter fortwährendem Rühren auf zerkleinertes Eis getropft. Auch hierbei verläuft die Einwirkung weniger stürmisch. Das Gemisch wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, dreimal gut ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Aethers bleibt eine kristallinische Masse zurück, die auf Ton abgepreßt, aus Petroläther umkristallisiert, abermals auf Ton gebracht und zur Analyse im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 76 % der Theorie.

I. 0,2020 g Subst.: 0,5624 g CO_2; 0,1364 g H_2O.

II. 0,1561 g Subst.: 14,2 ccm N (17°, 762 mm).

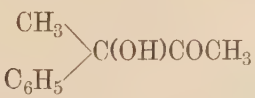
Für $C_{17}H_{20}ON_2$:

Ber.: C 76,07; H 7,51; N 10,44.

Gef.: C 75,98; H 7,55; N 10,61.

Die Substanz schmilzt bei 68°. Sie kristallisiert aus Petroläther in weißen Prismen, die in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Essigäther leicht, in Petroläther in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

Dimethylphenylketol.



25 g des Hydrazons werden mit 100 ccm Wasser und 10 g Benzaldehyd zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird abgekühlt, abfiltriert und das Hydrazon zwei- oder dreimal mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate

werden einer lebhaften Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Ketol nur schwer übergeht. Das Destillat wird mit Kaliumkarbonat gesättigt, dreimal ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel wird unter vermindertem Druck destilliert und geht bei 8 mm Druck und 122—123° als ölige farb- und geruchlose lichtbrechende Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt ca. 73% der Theorie.

0,1741 g Subst.: 0,4675 g CO_2; 0,1150 g H_2O.

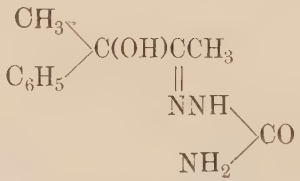
Für $C_{10}H_{12}O_2$:

Ber.: C 73,13; H 7,37.

Gef.: C 73,23; H 7,39.

Die Verbindung hat ein spezifisches Gewicht von 1,0801 (17°).

Semicarbazon des Dimethylphenylketols.



1 g der soeben beschriebenen Verbindung wird mit 20 ccm Wasser versetzt und eine Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat, sowie 1 g Kaliumacetat hinzugefügt. Da das Ketol in Wasser unlöslich ist, muß das Gemisch so lange erwärmt werden, bis das Oel verschwunden ist. Beim Abkühlen fällt das Semicarbazon in fein verteilten Kriställchen

aus. Diese werden aus wenig siedendem Wasser umkristallisiert, auf Ton gebracht und zur Analyse bei 100° getrocknet.

I. 0,2370 g Subst.: 0,5171 g CO_2; 0,1473 g H_2O.

II. 0,1673 g Subst.: 27,8 ccm N (19°, 755 mm).

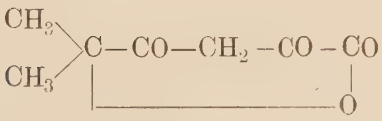
Für $C_{11}H_{15}O_2N_3$:

Ber.: C 59,69; H 6,84; N 18,99.

Gef.: C 59,51; H 6,95; N 19,04.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 184°. Sie kristallisiert aus Wasser in feinen weißen Kristallen. Sie ist in Aether und Chloroform sehr schwer, in Methyl- und Aethylalkohol in der Kälte gleichfalls schwierig, in der Wärme ein wenig leichter löslich. Von siedendem Wasser wird sie leicht aufgenommen.

Lakton.



2,25 g Natrium werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol bei 200° im Wasserstoffstrom verjagt, das zurückbleibende trockene Aethylat mit 100 ccm absolutem Aether und 14,4 g frisch destilliertem Oxalester versetzt und unter Kühlung 10 g Trimethylketol in 10 ccm absolutem Aether hinzugetropft. Es fällt sofort ein schwerer Niederschlag aus, der nach drei oder vier Stunden auf der Nutsche abfiltriert und mit absolutem Aether gut ausgewaschen wird. Er wird alsdann mit wenig Wasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert,

die Lösung mit Aether dreimal ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine kristallinische Masse zurück, die auf Ton gebracht und aus Aceton umkristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie. Sie sowohl als die Reinheit der Verbindung hängt in hohem Maße von der Qualität des Natriumäthylats, sowie von der Reinheit des verwendeten Ketols ab. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator getrocknet.

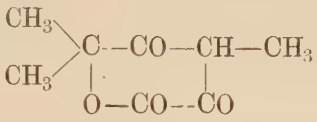
0,1449 g Subst.: 0,2883 g CO_2; 0,0700 g H_2O.
0,2105 g Subst.: 0,4152 g CO_2; 0,0984 g H_2O.
0,1644 g Subst.: 0,3249 g CO_2; 0,0779 g H_2O.

Für $C_7H_8O_4$:

Berechnet:		Gefunden:
C 53,85		54,49
		53,35
		53,39
H 5,17		5,42
		5,23
		5,30

Die Substanz kristallisiert in schönen Prismen, die bei 113° schmelzen. Sie färbt Eisenchlorid tief purpurrot und entwickelt mit Natriumkarbonat Kohlensäure. Sie ist in Petroläther sehr schwer, in Aether, Essigäther, Alkohol, Methylalkohol und Wasser leicht, in Aceton und Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

Methylierung des Laktons mit Diazomethan.



2 g Lakton werden in 50 ccm Aether gelöst und so viel einer ätherischen Lösung von frisch dargestelltem Diazomethan hinzugefügt, bis die Stickstoffentwicklung beendigt ist. Hierauf wird der Aether verdunstet und die zurückbleibende Kristallmasse aus wenig Wasser umkristallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,2017 g Subst.: 0,4166 g CO_2; 0,1088 g H_2O.

Für $C_8H_{10}O_4$:

Ber.: C 56,44; H 5,92.

Gef.: C 56,33; H 6,03.

Die Verbindung kristallisiert in kompakten Kristallen und schmilzt bei 89°. Sie ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Benzol und Essigäther leicht, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich.

Verbindung mit Toluylendiamin.

$C_{14}H_6O_3N_2$.

2 g Lakton werden in 5 ccm 50proz. Essigsäure gelöst und eine Lösung von 1,6 g Toluylendiamin in 5 ccm Essigsäure hinzugefügt. Nach kurzer Zeit beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen und nach einigen Stunden ist die ganze Masse erstarrt. Die Substanz wird auf Ton abgepreßt

und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Sie scheidet sich hierbei als flockiger, gelber Niederschlag aus, der auf Ton abgepreßt und zur Analyse im Vakuumexsikkator getrocknet wurde.

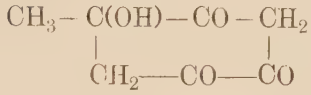
0,1942 g Subst.: 0,4525 g CO_2; 0,1161 g H_2O.
0,1734 g Subst.: 0,4017 g CO_2; 0,1000 g H_2O.
0,1720 g Subst.: 0,3980 g CO_2; 0,0989 g H_2O.
0,1387 g Subst.: 13,2 ccm N (17°, 733 mm).
0,1318 g Subst.: 12,0 ccm N (17°, 761 mm).
0,1696 g Subst.: 16,2 ccm N (20°, 757,5 mm).

Für $C_{14}H_{16}O_3N_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C 64,58	63,45 63,18 63,10
H 6,20	6,68 6,44 6,43
N 10,76	10,72 10,59 10,93

Die reine Substanz schmilzt bei 229°. Sie löst sich in mäßig starker Salzsäure langsam auf, ebenso beim Kochen mit Alkali. Sie ist in Wasser unlöslich, in Aether und Petroläther so gut wie unlöslich, in Benzol und Essigäther nur schwer, in Alkohol und Methylalkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

Isomeres Lakton.



4,45 g Natrium werden in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol bei 200° im Wasserstoffstrom verjagt, das Aethylat mit 100 ccm absolutem Aether und 14,4 g Oxalester versetzt und unter Kühlung und Umschütteln 10 g Trimethylketol in 10 ccm absolutem Aether hinzugetropft. Nach etwa 12 Stunden wird abfiltriert, der Rückstand mit Aether ausgewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dreimal gut ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und der beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Sirup im Vakuumexsikkator sich selbst überlassen. Innerhalb von vier oder fünf Tagen scheidet sich eine reichliche Menge von Kristallen aus, die vom Sirup abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkristallisiert werden. Die Mutterlauge wird eingedampft und zur weiteren Kristallisation stehen gelassen. Die aus dem Benzol erhaltene Verbindung wird zur völligen Reinigung nochmals aus Essigäther umkristallisiert. Sie fällt aus diesem Lösungsmittel in fein zerteilten Kristallen aus und schmilzt bei 179°. Die Ausbeute ist sehr gering. Zur Analyse wurde sie im Vakuumexsikkator getrocknet.

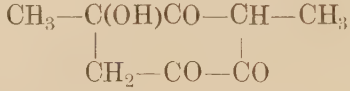
0,1749 g Subst.: 0,3438 g CO_2; 0,0862 g H_2O.
0,1809 g Subst.: 0,3570 g CO_2; 0,0854 g H_2O.
0,1694 g Subst.: 0,3325 g CO_2; 0,0772 g H_2O.

Für $C_7H_8O_4$:

Berechnet:	Gefunden:
C 53,83	53,61
	53,82
	53,49
H 5,17	5,52
	5,28
	5,09

Der Körper ist in Benzol und Essigäther in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Wasser und in Aether ziemlich leicht, in Petroläther fast unlöslich.

Methylierung mit Diazomethan.



0,3 g Lakton werden in 20 ccm Aether gelöst und mit soviel einer ätherischen Lösung von frisch dargestelltem Diazomethan versetzt, bis kein Stickstoff mehr entwickelt wird. Beim Verdunsten des Aethers bleibt der Methyläther kristallinisch zurück und wird zur Reinigung aus wenig Wasser umkristallisiert. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich in sehr feinen Nadeln aus, die getrocknet wie Glaswolle aussehen. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,1550 g Subst.: 0,3206 g CO_2; 0,0842 g H_2O.

Für $C_8H_{10}O_4$:

Ber.: C 56,44; H 5,92.

Gef.: C 56,41; H 6,08.

Die Verbindung schmilzt bei 70°. Sie ist in Benzol und

Essigäther leicht, in Aether weniger löslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme ein wenig leichter, in Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

Verbindung mit Toluylendiamin.

0,5 g Lakton werden in 5 ccm 50proz. Essigsäure gelöst und eine Lösung von 0,4 g Toluylendiamin in 3 ccm 50proz. Essigsäure hinzugefügt, wobei alsbald die Kristallisation des Reaktionsproduktes in gelben Blättchen beginnt. Nach 12 Stunden wird abfiltriert, die Kristallmasse auf Ton abgepreßt und aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert. Hieraus scheidet sich die Substanz in schwach gelb gefärbten Blättchen aus, die bei 147—148° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde sie im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,1870 g Subst.: 0,4016 g CO_2; 0,1072 g H_2O.

0,1237 g Subst.: 0,2597 g CO_2; 0,0756 g H_2O.

0,1358 g Subst.: 12,0 ccm N (18°, 770 mm).

Gef.: C 58,62, 57,26; H 6,41, 6,83.

Die Substanz verhält sich gegen Salzsäure und Alkali wie die des Lakton I und besitzt ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Da die Analysenzahlen offenbar wegen der großen Schwerverbrennlichkeit der Substanz sehr schwanken, ist es nicht möglich, sich mit Sicherheit für eine bestimmte Formel zu entscheiden.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im März 1909 begonnen und im März 1910 zu Ende geführt.

Zum Schluß erlaube ich mir Sr. Exzellenz Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Emil Fischer für das freundliche Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, bestens zu danken. Herrn Prof. Dr. Otto Diels bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine liebenswürdige Unterstützung zu ganz besonderem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Jacob Martin Johlin, wurde am 8. Januar 1884 als Sohn des Farmers Jacob Johlin und seiner Gemahlin Anna, geb. Bury, zu Toledo, Ohio, U. S. A., geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Zuerst besuchte ich die "Primary Public Schools", dann die "Toledo Central High School". Im Oktober 1904 wurde ich an der "University of Chicago" immatrikuliert, wo ich im Juni 1908 den Grad "Bachelor of Science" erhielt. Michaelis 1908 wurde ich an der Universität Berlin immatrikuliert. Daselbst begann ich im März 1909 meine Dissertation.

Während meiner Studienzeit in Berlin hörte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren: O. Diels, Hahn, Stumpf, van 't Hoff, Wichelhaus.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 8. Dezember 1910.